

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-1784

⑪ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)1月7日
 C 10 K 1/02 6683-4H
 B 01 D 53/14 C-8516-4D
 C 10 K 1/04 6683-4H
 1/08 6683-4H
 // B 01 D 53/34 1 2 0 C-8014-4D 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 炭素含有燃料のガス化法

⑯ 特 願 昭61-146323

⑰ 出 願 昭61(1986)6月24日

優先権主張 ⑱ 1985年6月26日 ⑲ 米国(US) ⑳ 749048

㉑ 発 明 者 ウォルター・ルーウィ アメリカ合衆国テキサス州 77095 ヒューストン、ウィ
 ス・ヘイツ ンディ・グレン・ドライヴ 15727

㉒ 出 願 人 シエル・インターナシ オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウ
 ヨネイル・リサーチ・ アン・ピラントラン 30
 マーチヤツピイ・ベ
 ー・ウィ

㉓ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

明 細 書

1. 発明の名称

炭素含有燃料のガス化法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素含有燃料のガス化法において、

(a) 少なくとも1基のガス化反応器からなる
 ガス化装置において粒状の炭素含有燃料を部分
 燃焼させて、合成ガス、粒状物質、少量のHCN、
 NH₃及びCOSを含有するガス流を生成させ、

(b) 上記ガス流を冷却しそして粒状物質の少
 なくとも過半量該ガス流から除去し、そのガ
 ス流を洗浄装置において効果的量の水性洗浄溶
 液で洗浄しその合成ガスからHCN、NH₃、
 COS及び残存する粒状物質を除去して、精製
 合成ガス及び使用済み洗浄液を生成させ、

(c) ストリッピング装置において上記使用済
 み洗浄液の少なくとも一部から過半量のHCN、
 NH₃及びCOSをストリッピングして、HCN、
 NH₃及びCOSを含有するガス混合物及びス
 トリッピングされた液体混合物を生成させ、そ

して該ガス混合物を蒸ストリッピングされた液
 体混合物及び該ストリッピング装置から除去し、

(d) 該ガス混合物の少なくとも一部を該ガス
 化装置の少なくとも1基のガス化反応器中に導
 入する、

ことを特徴とする上記ガス化法。

(2) ストリッピングされた液体混合物の少なく
 とも過半量を、洗浄装置において水性洗浄液と
 して用いるために洗浄装置に送る、特許請求の範
 囲第1項に記載のガス化法。

(3) 使用済み洗浄液をストリッピング装置に
 導入する前に、使用済み洗浄液から粒状物質を
 分離する特許請求の範囲第1項又は第2項に記載
 のガス化法。

(4) ストリッピングされた液体混合物を洗浄装
 置に導入する前に、ストリッピングされた液体混
 合物から粒状物質を分離する、特許請求の範囲第
 1～3項のいずれか一項に記載のガス化法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、炭素含有燃料ガス化法に関する。

(従来の技術)

石炭の如き炭素質物質の部分燃焼即ちガス化においては、高められた温度にて該物質を制限量の酸素と反応させることを伴い、しかしてその反応は有利には、水素気、二酸化炭素又は相々の他の物質の如き追加的反応剤の存在下で行われる。ガス化は、合成ガスとして知られたガスを生じ、主として一酸化炭素及び水素を含有する。また、二酸化炭素及びメタンの如き他のガス並びに相々の液体及び固体の物質例えば小粒子の灰を相々の量で生じる。一般に、ガスに同伴された固体物質は通常、サイクロン即ち分離器の組み合わせ、あるいは洗浄冷却器、ベンチユリ洗浄器を用いる水洗浄装置、あるいはフィルター又は静電式沈殿器、あるいはこれらの装置の組み合わせを用いて、粗製合成ガスから除去される。

ガス化装置即ちガス化炉域からの粗製合成ガスは、上記の物質に加えて、硫化水素及び硫化カルボニルの如き硫質含有ガス並びに少量のアモニ

ア及びシアン化水素を含有する。石炭の如き炭素含有燃料のガス化から誘導される合成ガス中にHCN、NH₃及びCOS (硫化カルボニル) が存在すると、H₂S及び/又はCO₂の如き更なる不純物の除去が複雑になり、生成物の品質及び汚染制御要件に関する限り問題となる。上記に挙げたHCN、NH₃及びCOSは、非常に少量例えば通常合計量で全体の粗製合成ガス流の1容置パーセント未満の量で存在するけれども、それらは合成ガスの利用の前に処理されねばならない。

従つて、これらの不純物を除去するための実用的で効率的な処理操作は、非常に経済的な重要性を有するものであろう。

(発明が解決しようとする問題点)

それ故、本発明の目的は、これらの不純物が実用的で効率的に除去される、炭素質物質のガス化法を提供することである。

(解決手段、作用及び効果)

それ故、本発明は、炭素含有燃料のガス化法において、

ことを特徴とする上記ガス化法に関する。

上記ガス混合物をガス化炉域中に導入すると、上記の不純物は実質的に、廃棄可能な及び/又は使用可能なガス物質に転化される。本発明の有利な具体例では、ストリッビングされた液体混合物の少なくとも過半数が、水性洗浄混合物として洗浄炉域で用いるために洗浄炉域に送られる。更に、粒状物質はストリッビング炉域に入る前に水性混合物から分離され得、あるいは粒状物質は洗浄炉域に導入される前に、ストリッビングされた液体混合物から分離され得る。

炭素含有物質例えば石炭を部分燃焼して実質的に一酸化炭素及び水素からなる合成ガスが生成させることは周知であり、公知の方法が「ウルマンズ・エンクロパディー・デア・テクニシエン・ヘミー (Ullmanns Enzyklopadie Der Technischen Chemie)」, 第10巻 (1958), 第360~458頁に記載されている。水素及び一酸化炭素を含有するガスを製造するためのかかる方法がいくつか、現在開発されている。従つて、ガス化

(a) 少なくとも1基のガス化反応器からなるガス化炉域において粒状の炭素含有燃料を部分燃焼させて、合成ガス、粒状物質、少量のHCN、NH₃及びCOSを含有するガス流を生成させ

(b) 上記ガス流を冷却しそして粒状物質の少なくとも過半数 (bulk) を該ガス流から除去し、そのガス流を洗浄炉域において効果的量の水性洗浄溶液で洗浄しその合成ガスからHCN、NH₃、COS及び残存する粒状物質を除去して、粗製合成ガス及び使用済み洗浄溶液を生成させ、

(c) ストリッビング炉域において上記使用済み洗浄溶液の少なくとも一部から過半数のHCN、NH₃及びCOSをストリッビングして、HCN、NH₃及びCOSを含有するガス混合物及びストリッビングされた液体混合物を生成させ、そして該ガス混合物を該ストリッビングされた液体混合物及び該ストリッビング炉域から除去し、

(d) 該ガス混合物の少なくとも一部を該ガス化炉域の少なくとも1基のガス化反応器中に導入する、

法の詳細は、本発明の理解に必要である限りのみ開示づけられる。

一般に、炭素質物質のガス化は、普通800でないし2000℃の温度有利には1050でないし2000℃の温度にて該物質を制限量の酸素とともに部分燃焼させることにより行われる。1050でないし2000℃の温度が用いられる場合、生成物のガスは、タール、フェノール及び凝縮性炭化水素の如きガス副生物を極く少量含し得る。炭素含有出発物質には、亜炭、歴炭、亜歴炭、無煙炭、コークス、木材及び重質石油残渣がある。亜炭及び石炭が、有利な炭素質物質である。比較的急迫で完全なガス化を達成するために、固体の炭素含有出発物質を最初に微粉化することが有利である。この物質の粒度は、固体供給物の70%が200メツシュのふるいを通過し得るように選ばれ得る。ガス化は酸素及び水蒸気の存在下で有利に行われ、しかして該酸素の純度は有利には少なくとも90容置%であり、酸素、二酸化炭素及びアルゴンが不純物として許容され

得る。一般に、酸素と水蒸気の比率は酸素1容置部当たり5～150容置部の水蒸気が存在するように選ばれ得るけれども、実質的に異なる比率の酸素と水蒸気を用いる方法に本発明は適用できる。使用酸素は、炭素含有物質と接触せしめられる前に、例えば約200でないし約500℃の温度に加熱され得る。

ガス化反応装置の詳細は本発明の一部を形成せず、適当な反応器が英国特許明細書第1501284号及び米国特許明細書第4,022,591号に記載されている。ガス化が行われる高温は、炭素質物質を酸素及び水蒸気と反応器中で高温にて反応させることにより得られる。有利な線速度は1秒当り10～100メートルであるが、比較的高い速度又は比較的低い速度も用いられ得る。ガス化が実施され得る圧力は、広範囲に例えば1～200バールで変えられ得る。滞留時間は広く変えられ得、普通0.2～20秒であり、有利には0.5～15秒である。

出発物質が酸化された後、水素、一酸化炭素、

二酸化炭素及び水並びに上記に挙げた不純物からなる反応生成物は、反応器から除去される。普通1050でないし1800℃の温度を有するこのガスは、灰及び炭素含有固体の如き不純物を含有し得る。該ガスからこれらの不純物の除去を可能にするために、反応生成物は最初に冷却されるべきである。種々の精巧な技術がガス流を冷却するために開発されており、一般的な技術はボイラーの使用によつて特徴づけられ、しかして凝熱を用いて水蒸気がボイラー中で発生される。サイクロン又は他の適当な技術が、ガス流から粒状固体を除去するために用いられ得る。かかる処理操作が実用化され得るとしても、固体分の又なる低減が所望され得る。この目的のために、ガス流が洗浄槽域に送られ得、しかして洗浄槽域においてガス流は水性洗浄溶液で洗浄される。洗浄槽域は、1つ又はそれ以上の洗浄槽域即ち洗浄器からなり得る。本明細書に用いられる用語「水性洗浄溶液」は、水、種々のプロセス流、並びにHCN、NH₃及びCOSがストリッピングされた溶液即ち再循

環溶液を含むが、しかしこれらのものに制限されない。水性洗浄溶液は不純物の除去を助成するために選択性アミンの如き物質を含有し得、またpHを調整して除去を最適化するために苛性物質が添加され得る。HCN及びNH₃に対して水が適用され得、COSの除去に対してアミン溶液が添加され得る（所望に応じて別個の段階で）。1つより多い段階が用いられる場合は、それらの溶液は、ストリッピング槽域に入る前に一緒にされてもあるいは一緒にされなくてもよい。当業者は水性洗浄溶液のpH、組成、及び容置を調整して、合成ガス流からHCN、NH₃及びCOSをすべてでないとしても実質的にすべて除去するのに有効な役を供給し得る。適当な洗浄装置は、英国特許明細書第826,209号に記載されている。かかる洗浄処理の結果、固体をほとんど含有せずかつ20でないし40℃の温度を有するガスが得られる。

既に述べたように、ガス流中に存在する粒状物質を除去することに加えて、水性洗浄溶液はまた、HCN、アンモニア及びCOSも除去しよう、本

発明は汚染された洗浄溶液即ち使用済み洗浄溶液の処理に注目し、処理されるべきあるいは凝縮されるべきHCN、NH₃及びCOSの量を実質的に低減させることを目的としている。本明細書において用いられる用語「使用済み」は単に、ガスを洗浄した後の洗浄溶液が有限量の1組又はそれ以上の上述した不純物ガスを含有している、ということを示す。

特に、溶解したHCN、NH₃及びCOSを含有する水性洗浄溶液はストリッビング帯域即ちストリッビング装置に供給され、そこで不純物ガスは該溶液からストリッビングされる。この処理操作は有利には、溶液を洗浄帯域からブリード流としてストリッビング帯域に供給しそしてストリッビング帯域において適当な技法を用いて該溶液から不純物ガスをストリッビングすることにより行われる。

ストリッビング装置において、洗浄溶液は、加熱によるストリッビング、非反応性ガスとの接触によるストリッビング、あるいは加熱とガス流と

の組み合わせによるストリッビングによりストリッビングされ得る。ストリッビングにより、HCN、NH₃及びCOSを含有するガス流が生じる。上述したように、ストリッビングされた溶液は固体又は微粉を含有し得、これらの微粉は極く微量から約2重量%ないし約5重量%の量まで存在する。微粉含有量により、該溶液の最終処理又は凝縮が決められ得る。ストリッビングされた溶液は、再使用のため洗浄帯域にもどされ得る。

上述したように、どんな場合でも、洗浄溶液は、加熱により、非反応性ガスの流れの使用により、あるいはそれらの両方によりストリッビングされ得る。加熱のみが洗浄溶液に適用される場合、充分な熱が供給されて溶解したガスを放出させる。ストリッビングされたガスがガス化反応器に入る前に、ストリッビングされたガスを加熱する必要はない。この手法に適した装置には、例えばリボイラーを備えた慣用の充填塔又はトレイ塔がある。溶解したガスを放出させるために、一般に約100℃ないし約300℃で有利には約200℃ないし約

300℃でのオーダーの温度で充分であろう。

非反応性ストリッビングガスが用いられる場合、適当な圧力例えば3～5気圧で供給されて、溶解したガスを洗浄溶液からストリッビングする。適当なストリッビング装置はいずれも用いられ得、例えば充填塔又はトレイ塔である。固体による閉塞が問題となり得る場合（ストリッビングが加熱、ガス流又はそれらの組み合わせのいずれにより行われるかどうかにより）、異なる装置が用いられ得る。いずれにしても、適当な非反応性ガスはいずれも用いられ得る。本明細書において用いられる用語「非反応性」は、そのガスが実質的な程度まで洗浄溶液と反応しない、ということの意味する。ストリッビング帯域における条件下で通したガスには、空気、水蒸気、二酸化炭素、酸素、窒素及び不活性ガスがある。水蒸気が非常に好ましく、何故なら、水蒸気は、ストリッビングに対して熱を供給し得かつ容易に凝縮されて比較的濃厚な水蒸気を残し得るからである。当業者は、ストリッビングガスの容積及び速度を適切なレベルに

調整し得る。上述したように、ストリッビングガスの場合、ストリッビングを助成するために熱が供給され得る。

ストリッビングされる不純物ガスは、洗浄溶液から分離除去されそしてガス化反応器に送られる。複数のガス化反応器がガス化帯域に用いられる場合、ストリッビング帯域からの不純物ガスは、所望に応じてそれらの反応器のいずれか1番又はすべてに送られ得る。ガス化反応器が高圧下で操作される場合（管圧、そうである。）、不純物ガス流の圧力は、これらのガスを反応器に導入するために増大されねばならない。そのようにするための適当な装置は当該技術内にあり、それ自体本発明の一部を形成しない。

〔実施例〕

図面を参照して、本発明を一層詳細に例示して記述する。図面は本発明の方法を概略的に示すものであり、弁、ポンプ等の如き補助装置は省略されている。値はすべて、単なる例示的値であるかあるいは計算値である。

微粉石炭が管路1を道じて石炭乾燥器2に送られ、そこで石炭は、適当には約220℃の温度にて、乾燥される。乾燥石炭は次いで管路3を道じて排出されそしてガス化反応器4に送られ、そこで約1500℃ないし約2000℃の温度、約35絶対気圧の圧力にて酸炭（管路5を道じて供給される。）とともにガス化される。ガス化は、反応器の上部6から除去される生成物ガス及び管路7を道じて反応器の下部から除去されるスラグを生成する。ガス化生成物は管路8を道じてボイラー（又は熱交換器）9に送られ、そこで約200℃の温度に冷却される。ボイラー9において、管路10を道じて供給される水は間接熱交換により高圧水蒸気に転化され、この水蒸気は管路11を道じて排出される。冷却されたガス化生成物は管路12を道じて固体の主たる除去用装置例えば一連のサイクロン13に送られ、そこで粒状物質（フライアッシュ）の過半量が除去され、次いで洗淨器14に送られ、そこで水性洗淨溶液と接触される。管路15を道じて供給される水及び／

又は再循環洗淨水溶液が、管路15を道じて洗淨器14に供給される。洗淨器14において、洗淨溶液は、ガス流中に存在するHCN、アンモニア及びCOSを吸収し、煤及び残存する灰をガス流から除く。積留合成ガスは洗淨器14から管路16を道じて送られ、異なる処理及び／又は回収に付される。溶解したガス、灰及び煤を含有する洗淨水は、洗淨器14の下部から除去されそして管路17によつて隨意的な過荷域18に送られ、そこで煤及び灰の粒子は除去され得る。過荷域18から、洗淨溶液が管路19を道じてストリッピング荷域20に送られる。ストリッピング荷域20はトレイ型のストリッピング接触器からなり、液体がその塔の頂部に導入され、非反応性ガスが管路21を道じて塔の底部に導入される。適当な温度例えば150℃の水蒸気がガスをストリッピングするのに用いられ得、しかして管路22を道じて塔即ちストリッピング荷域20を去つた管路22中の今や遊離された不純物ガス及び水蒸気が、コンプレッサー23中で適当に圧縮されそして直

接、管路24を道じてガス化反応器4に向けられる。ガス化反応器における取入口は、他の反応体の取入のために用いられている既に存在している取入口でも、あるいはHCN、NH₃及びCOSを含有するガスの取入のために特に設けられる取入口でもよい。それらの取入口は、上述の物質が容易に脱離され得る物質に最速に転化されるように設置され得る。ストリッピングされた洗淨溶液は、管路15を道じて洗淨器14にもどされあるいは管路15bを道じて排出され得る。

本発明は特別の装置に関して説明されているが、特記されている場合を除いて他の同等の又は類似の装置が用いられ得ることが当業者に理解されよう。本明細書において用いられている用語「荷域」は、直列的に操作されるセグメント型装置即ち効率を改善するためあるいは大きさの束縛に対処するため一基の装置を複数の装置に分けて用いることが含まれる。例えば、一連の洗淨器が異なる水性溶液とともに用いられ得、しかして使用済み溶液の少なくとも過半量が1基又はそれ以上のスト

リッピング装置に送られる。複数の装置を並列的に操作することも、無給、本発明の範囲内でうまくいく。

上記の記述及び図面から、本発明の種々の変置態様が当業者にとつて明らかにならう。かかる変置態様も、本発明の範囲内にあるよう意図されている。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明の方法を概略的に示す。

2……石炭乾燥器、4……ガス化反応器、9……ボイラー、13……サイクロン、14……洗淨器、18……過荷域、20……ストリッピング荷域、23……コンプレッサー。

代理人の氏名 川原田 一 郎

